

АВІАЦІЙНА ХІММОТОЛОГІЯ

УДК 662.758.2

ПОЛІПШЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕТАНОЛЬНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ МІКРОДОЗАМИ КАРБОНОВИХ СФЕРОЇДАЛЬНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ

О. О. Гайдай, мол. наук. співроб.,
В. С. Пилявський, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,
Є. В. Полункін, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Gaidaj@ukr.net

Розглянуто технічні аспекти застосування етанолу як альтернативного сумішевого палива для двигунів внутрішнього згоряння. Уперше досліджено вплив нанорозмірних карбонівих сфероїдальних присадок на процес структуроутворення. Виявлено, що введення даних присадок у сумішеве етанольне паливо сприяє покращенню його пускових, корозійних, трибологічних та екологічних характеристик.

Ключові слова: етанольне паливо, нанорозмірна карбонова присадка, хіммотологічні характеристики палива.

Technical aspects of use of ethanol as alternative mixed fuel for internal combustion engines are considered. Influence of nanodimensional carbonic spheroidal additives on structurization process is studied for the first time. It is revealed that introduction of these additives to mixed ethanol fuel promotes improvement its starting, corrosion, tribological and the ecological characteristics.

Keywords: ethanol fuel, nanodimensional carbonic additive, chemmotological characteristics of fuel

Вступ

Моторні палива є найбільш великотоннажним продуктом нафтопереробки, потреби в якому постійно зростають. З іншого боку, все більш жорсткими стають сучасні вимоги до експлуатаційних властивостей моторних палив, зокрема, до екологічних показників викидів автотранспорту, які утворюються під час згоряння таких палив.

Постійно зростаючий інтерес до альтернативних видів моторних палив зумовлений їх трьома істотними перевагами: менша кількість забруднювальних викидів у повітря при згорянні, більшість альтернативних видів палива виробляється з поновлюваної сировини; використання таких палив дозволяє державі підвищити енергетичну незалежність і безпеку.

Постановка проблеми

Застосування різних кисневмісних добавок (спиртів, етерів) в якості компонентів моторних палив має суттєві переваги. По-перше, заміна вуглеводнів на оксигенати дозволить значно скоротити витрату нафти на виробництво моторних палив.

По-друге, збільшення концентрації кисню в паливі знижує теплоту згоряння паливо-повітряної суміші, відбувається більш швидке відведення тепла з камери згоряння, і, в результаті, зниження максимальної температури горіння.

Як доступний та екологічно безпечний компонент автомобільного бензину, сьогодні розглядають етанол.

Позитивні властивості спиртових палив проявляються повністю при застосуванні їх у чистому вигляді [1].

Але при переводі двигуна на роботу з чистими спиртами необхідно проводити переобладнання двигунів автомобілів. Тому етанол звичайно змішують з бензином, так як використання сумішевих палив не потребує змін в конструкції автомобіля.

Типове паливо, що складається з бензину та спирту і не потребує переробки деяких вузлів двигуна — газохол Е10. Бразилія та США є доміантними індустріальними країнами в виробництві таких палив. Їх сумарна частка на світовому ринку виробництва етанолу — 87 %. Бразилія на сьогодні посідає друге місце з ви-

робництва етанолу (30 млрд літрів), а за масштабами експорту етанолу їй належить перше місце [2]. Виробництво біоетанолу також зростає в Європі, де основними його виробниками є Франція, Німеччина та Іспанія, а сировиною для виготовлення біоетанолу є пшениця і цукрові буряки [3].

У кожній країні є власні законодавчі акти та економічні можливості, що регулюють виробництво та реалізацію біоетанольного палива. Питання впровадження біологічних видів палива в Україні знайшли відображення у таких нормативно-правових актах як «Програма Етанол» [4], Закони України «Про альтернативні джерела енергії» [5] та «Про альтернативні види рідкого та газового палива» [6].

Проблема використання біоетанолу як компонента палива звертає значну увагу науковців та практиків в Україні. Питаннями економічної доцільності виробництва альтернативних видів палива з позицій продовольчої та енергетичної безпеки займалися такі науковці: Г. Калетник, П. Шиян, П. Циганков, А. Українець, О. Шпичак. Одержання сумішевих етанольних бензинів, а також дослідження їх властивостей, проводяться в Україні на базі Національного авіаційного університету (Київ), Національного університету «Львівська політехніка» (Львів), Українського державного хіміко-технологічного університету (Дніпропетровськ), Національного транспортно-го університету (Київ), СНУ імені Володимира Даля (Сєверодонецьк), профільних Інститутів НАН України, УНДІ спирту і біотехнології харчових продуктів тощо.

Але, крім переваг, застосування етанольних моторних палив має свої особливості. До експлуатаційних недоліків біопалив з етанолом відносять збільшення витрат палива, зменшення ресурсу двигунів та паливоподаючої апаратури внаслідок погіршених протизношувальних та антикорозійних властивостей [7].

Для обґрунтування доцільності використання у двигунах внутрішнього згоряння (ДВЗ) будь-яких композиційних сумішевих палив з високим вмістом оксигенатів, необхідна попередня експериментальна оцінка хімотологічних характеристик цих палив на основі лабораторних досліджень та стендових і моторних випробувань з метою виявлення та усунення експлуатаційних недоліків.

Найбільш доцільним шляхом поліпшення експлуатаційних властивостей паливо-мастильних матеріалів є використання присадок.

Так, необхідні експлуатаційні властивості в моторних маслах отримують за допомогою набору різних присадок, загальний вміст яких досягає 15–20 % мас. від маси нафтопродукту [8].

Для зменшення утворення лаків та нагару на деталях двигунів використовують миючі присадки (3–10 % мас.), для зменшення зношування і корозії — протизношувальні та антикорозійні (2–3 % мас.), для оптимізації в'язкісно-температурних властивостей масла використовують в'язкісні присадки (до 3 % мас.), для пониження температури застигання — депресорні (до 1 % мас.) та інші [8, 9]. Такі монофункціональні присадки до моторних масел добре вивчені, а масла без пакету цих присадок взагалі не застосовуються.

У моторних паливах до цього часу протизношувальні та антикорозійні присадки не використовували, їм не приділяли уваги також дослідники в галузях нафтохімії та хімотології. Проблема необхідності розробки та впровадження таких присадок до палив стала актуальною тільки в останні роки у зв'язку з принциповою зміною конструкції двигунів (переходом від застарілих карбюраторних двигунів до двигунів з інжекторним впорскуванням палива), посиленням екологічних вимог до роботи двигунів, більш інтенсивною експлуатацією та багаторазовим зростанням кількості автотранспорту в густонаселених містах країн світу, широким впровадженням альтернативних палив різної хімічної будови [10].

Протизношувальні та антикорозійні присадки, які використовують для моторних масел, виявились непридатними для палив у зв'язку з їх токсичністю, низькою ефективністю та нестабільністю їх розчинів у паливі [9].

Присадки в паливо-мастильних матеріалах знаходяться у вигляді не молекулярних розчинів, а суспензій частинок. З часом дисперговані частинки таких суспензій можуть відкладатись на фільтрах та інших деталях і негативно впливати на роботу двигунів. Для авіаційних та автомобільних моторних палив це неприпустимо, оскільки нагромадження таких відкладень з часом змінює кількість впорскуваного палива, знижує повноту згоряння, збільшує витрати палива, закоксує поверхні та призводить до погіршення екологічності викидів і до відмов двигунів. Отже, для сучасних моторних палив потрібні нові протизношувальні та антикорозійні присадки, які мають бути ефективними за дуже малих концентраціях (до 0,01 % мас.), нетоксичними та не впливати негативно на інші важливі експлуатаційні показники (детонаційну стійкість, прокачуваність, фільтрованість, стабільність запалювання суміші).

Метою роботи є виявлення впливу карбонових сфероїдальних нанокластерів у складі етанольних моторних палив на їх експлуатаційні властивості.

Експериментальні результати та їх обговорення

У літературі відомі спроби покращення трибологічних характеристик масел, пластичних мастил та твердо-мастильних покриттів добавками фулеренів [11]. Однак, використання їх у якості присадок до палив неможливо у зв'язку з поганою розчинністю таких наночастинок: фулери практично нерозчинні в вуглеводневих рідинах на основі алканів та алкенів (основних компонентах бензинів та дизельних палив), погано розчиняються такі матеріали й в середовищі спиртів. Крім того, висока вартість фулеренів не дозволяє прогнозувати економічну доцільність використання цих сполук у якості присадок до паливно-мастильних матеріалів.

Як вихідну сировину для синтезу перспективних присадок на основі більш доступних аналогів фулеренів було обрано вперше одержану тільки в 1992 р. (Угарте Д.) [12] нову алотропну форму вуглецевих матеріалів з особливими структурними та електронними властивостями — карбонові сфероїдальні кластери. Ці кластери являють собою нанометрові полішаруваті концентричні графеноподібні оболонки, які, крім шестичленних циклів, уміщують також п'яти- та семичленні вуглецеві цикли, що зумовлює сферичну форму цих нанооб'єктів.

Синтез карбонових сфероїдальних нанокластерів проводили за методом високовольної електричної дуги [13] в середовищі пропан-бутану за атмосферному тиску та температури в реакторі 100 °С.

Для поліпшення розчинності одержаних нанокластерів в оксигенатних компонентах палив була проведена хімічна модифікація поверхні вуглецевих кластерів шляхом бромовання. Вплив мікрокількісних доз синтезованих карбонових сфероїдальних нанокластерів на протизношувальні властивості етанольних моторних палив оцінювали за показником несучої здатності рідкого мастильного шару в умовах тертя ковзання.

Цей показник являє собою критичне значення навантаження в парі тертя, до якого не виникає металевого контакту та задирів фрикційних поверхонь. Несучу здатність рідких дисперсійних середовищ визначали за ГОСТ 9490-75 на чотирикульковому трибометрі за величиною критичного навантаження до задиру $P_{кз}$ за таких умов: температура випробувань — 20 °С, швидкість обертання верхньої кульки відносно нерухомих кульок зі сталі ШХ15 — 1500 хв⁻¹.

Результати досліджень наведено в таблиці.

Зміну корозійної агресивності етанольного біопалива Е-85 при додаванні в нього карбонових нанокластерів досліджували за методом випробування на мідній пластинці відповідно до ГОСТ 6321-92 (рис. 1).

Як контрольний модельний нафтовий бензину використовували ізооктан еталонний (ГОСТ 12433-83).

Мідна пластинка, яка перебувала в сумішевому паливі Е-85 з додаванням нанокластерів мала світло-оранжевий колір, як і у випадку перебування в модельному середовищі ізооктану (ступінь корозії — 1).

Мідна пластинка, яка перебувала в паливі Е-85 без нанокластерів набула темно-помаранчевого кольору, а після витримки протягом 3 діб — жовтого кольору (ступінь корозії — 2).

Отже при введенні вуглецевих нанокластерів у склад сумішевого палива Е-85 його корозійна агресивність зменшується та відпадає необхідність застосування додаткових антикорозійних присадок. До недоліків етанольних палив відносять також затруднення пуску холодного двигуна у зв'язку зі зниженням тиску насичених парів (ТНП) таких палив порівняно з нафтовими бензинами.

Під час додавання до складу сумішевого палива Е-85 нанокластерів (0,01 % мас.) спостерігається суттєве зростання (майже в два рази) значення ТНП палива, причому ця характеристика залишається стабільною протягом 6 місяців (рис. 2).

Таблиця 1

Вплив карбонових сфероїдальних нанокластерів (0,01 % мас.) на несучу здатність етанольних моторних палив

Дисперсійне середовище	Несуча здатність рідини без присадки $P_{кз}$, Н	Несуча здатність рідини з присадкою $P_{кз}$, Н	Коефіцієнт збільшення несучої здатності
Етанол	50	120	2,4
Е-85 (85 % об. етанолу та 15 % об. автомобільного бензину)	80	100	1,25

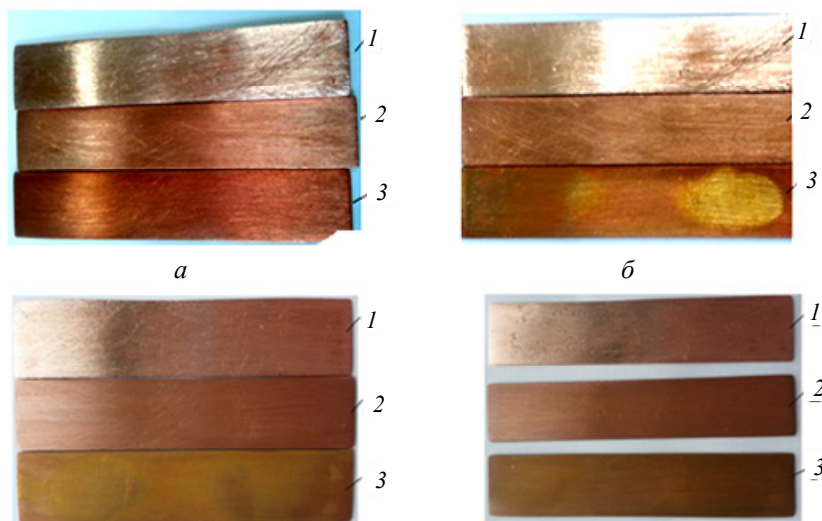


Рис. 1. Стан поверхні мідної пластинки після витримки в різних паливах: 1 — модельне паливо ізооктан; 2 — сумішеве етанолвмісне паливо Е-85 з 0,01 % мас. карбонових сфероїдальних нанокластерів; 3 — Е-85 без нанокластерів; а — через 3 год; б — через 1 добу; в — через 2 доби; г — через 3 доби

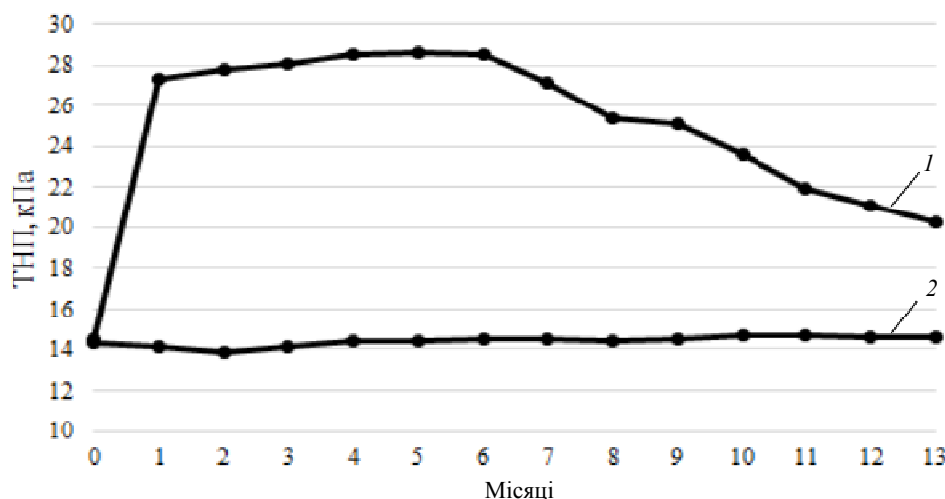


Рис. 2. Зміна значення тиску насичених парів сумішевого палива залежно від часу: 1 — Е-85 + CNOs; 2 — Е-85

За результатами газохроматографічного аналізу газової фази палива Е-85 було встановлено, що при додаванні до складу палива нанокластерів спостерігається суттєве зниження концентрації етанолу в газовій фазі та збільшення концентрації легких вуглеводневих компонентів бензину, не здатних до утворення водневих зв'язків. Такий ефект підвищення ТНП під дією мікрокількісних добавок нанокластерів в рідку фазу зумовлений випереджувальною міжмолекулярною (диполь-дипольною) взаємодією полярних компонентів сумішевого палива між собою в рідкій фазі внаслідок додаткової поляризації їх нанокарбоновими кластерами.

Цей механізм впливу наночастинок карбонових кластерів на властивості рідких палив підтверджують результати мікроскопічних та спект-

ральних аналізів самих нанокластерів та їх спиртових розчинів. Так, за результатами сканувальної та трансмісійної мікроскопії синтезовані карбонові наночастинки мають сферичну форму, розмір окремих частинок становить 5–40 нм, вони зібрані в агломерати більших розмірів. Детальне вивчення особливостей та розмірів отриманих зразків карбонових наноматеріалів за допомогою атомно-силової мікроскопії показало, що середній розмір наночастинок знаходиться у діапазоні 5–9 нм. З іншого боку дослідження розчинів цих частинок методом динамічного розсіювання світла (фотокореляційної спектроскопії) показало, що гідродинамічний радіус сольватованих в спиртових розчинниках нанокластерів вуглецю (разом із сольватною «шубою» з упорядкованих молекул розчинника) досягає 100–1000 нм.

Цікавий вигляд має зміна показника заломлення етанолу від концентрації карбонових нанокластерів (рис. 3).

Спочатку значення показника заломлення при збільшенні концентрації нанокластерів зростає, що пов'язано з поступовим збільшенням зон локального упорядкування молекул рідини навколо наночастинок в об'ємі. «Плато» на графіку — зона граничної розчинності окремих наночастинок у рідкій фазі, при якій увесь об'єм рідини заповнюється упорядкованими доменними струк-

турами. При подальшому збільшенні концентрації окремі наночастинок починають об'єднуватися в асоціати, які суттєво не впливають на характеристики рідкого середовища та можуть висаджуватись із розчину.

Тому, при внесенні нанокластерів у паливо не має сенсу переходити за межу насичення, а слід працювати в тій зоні робочих концентрацій, де ще не відбулося утворення асоціатів (у випадку етанолу цей діапазон оптимальних концентрацій знаходиться в межах 0,001–0,01 мас. %).

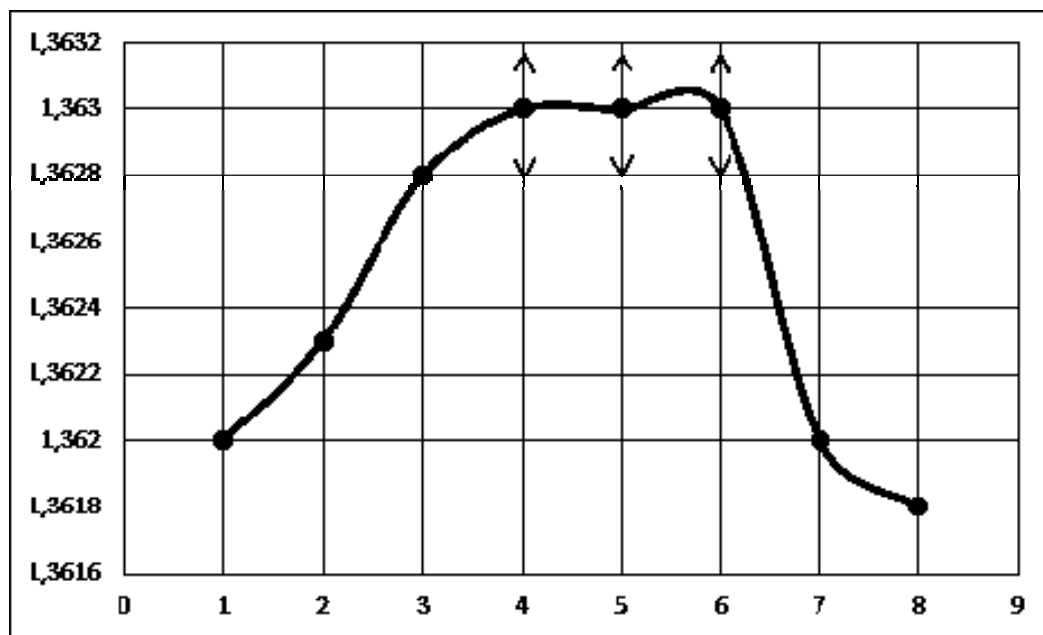


Рис. 3. Залежність показника заломлення етанолу від концентрації (% мас.) карбонових нанокластерів: 1 — етанол без нанокластерів; 2 — 0,0001; 3—0,0005, 4—0,001, 5—0,005, 6—0,01, 7—0,05, 8—0,1

Для визначення впливу розробленого етанольного моторного палива Е-85 на енерго-екологічні показники двигунів внутрішнього згоряння були проведені порівняльні стендові випробування цього палива та товарного автомобільного бензину А-95-Євро на двигуні з іскровим запаленням в Інституті проблем машинобудування НАН України (ІПМаш м. Харків).

Випробування були проведені на двигуні МеМЗ-307.1 з розподіленим впорскуванням палива та електронним блоком керування Микас 7.6 на бензині А-95 та етанольному паливі Е-85 без адаптації двигуна для роботи на етанольному паливі, з регулюванням кута випередження запалення та регулюванням тривалості впорскування палива.

Результати випробувань палив наведені на рис. 4.

При проведенні порівняльних випробувань було виявлено, що розроблене сумішеве паливо

значно перевершує за енерго-екологічними показниками бензин А-95, а саме: збільшується значення максимального крутного моменту (на 4 %) та ефективного коефіцієнту корисної дії (на 30%); зменшується на 25% показник питомої ефективної витрати палива; зменшується кількість викидів чадного газу в 13 разів, викидів незгорілих вуглеводнів у п'ять разів, викидів оксидів азоту в три рази.

Висновки

Таким чином, уведення до складу етанольних моторних палив синтезованих карбонових сферідалних нанокластерів дозволить не лише покращити екологічні показники бензину, а й підвищити потужність двигуна за рахунок збільшення повноти згоряння, вирішити проблему незадовільних пускових, протизношувальних та антикорозійних властивостей при застосуванні сумішевих бензинів з високим вмістом етанолу.

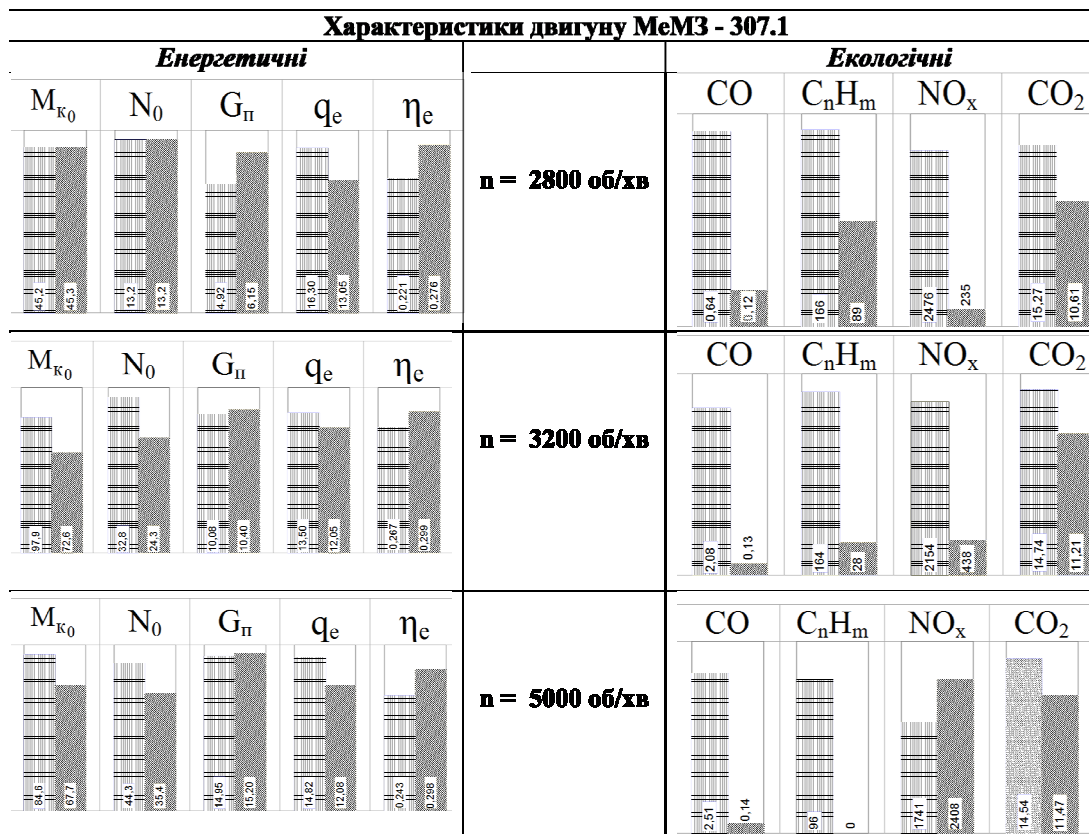


Рис. 4. Вихідні характеристики двигуну при роботі на різних паливах: ■ — бензин А-95; ■ — паливо Е-85 з карбоновими сферичними нанокластерами (0,01 % мас.); M_K — максимальний крутний момент, кН·м; N_0 — ефективна потужність, кВт; $G_{П}$ — витрата палива, кг/год; q_e — показник питомої витрати палива, г/(кВт·год); η_e — ефективний ККД; CO, %; C_nH_m , млн⁻¹; NO_x , млн⁻¹; CO_2 , %

ЛІТЕРАТУРА

1. Сайдахметов С. И. Исследование смесевых композиций оксигенатов с этиловым спиртом в качестве компонента автомобильных топлив / С. И. Сайдахметов, С. А. Карпов // Нефтепереработка и нефтехимия, 2007. — №10. — С. 29–32.
2. Graeme M. Science and technology of fuel alcohol. Walker & Ventus publishing ApS 2010. — 114 p.
3. Гомонай В. І. Етиловий спирт як екологічне паливо для двигунів внутрішнього згорання / В. І. Гомонай, А. С. Богоста, В. Ю. Лобко [та ін.] // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Хімія), 2011, №1(25). — С. 82–87.
4. Про затвердження програми «Етанол». Постанова Кабінету Міністрів України № 1044 від 04.07.2000 р. / [Електронний ресурс]. — Режим доступу: www.rada.gov.ua.
5. Про альтернативні джерела енергії. Закон України № 555-IV від 20.02.2003 р. / [Електронний ресурс]. — Режим доступу: www.rada.gov.ua.
6. Про альтернативні види рідких і газоподібних палив: Закон України № 1391-XIV від 14.01.2000 р. / [Електронний ресурс]. — Режим доступу: www.rada.gov.ua.
7. Пилявський В. С. Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів / В. С. Пилявський, О. О. Гайдай, К.О. Кирпач [та ін.] // Катализ и нефтехимия, 2012. — № 21. — С. 162–167.

8. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. — Л. : Химия, 1985. — 312 с.
9. Данилов А. М. Применение присадок в топливах / А. М. Данилов. — М. : Химиздат, 2010. — 368 с.
10. Химач Н. Ю. Диметиловый эфир и спирты C_1 — C_4 как альтернативное топливо, полученное конверсией синтез-газа в системах аэрозольного ультрадисперсного катализатора / Н. Ю. Химач, О. А. Гайдай, Е. В. Полункин [и др.] // Технічна екологіка та промислово теплоенергетика, 2013. — Вип. 5. — С. 113–124.
11. Точильников Д. Г. Влияние C_{60} -содержащих присадок к смазочному маслу на оптимизацию процессов изнашивания при граничном трении металлов / Д. Г. Точильников, Б. М. Гинзбург // ЖТФ. — 1999. — Т. 69, вып. 6. — С. 102–105.
12. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // Nature, 1992. — V. 359. — P. 707–709.
13. Белый Н. М. Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными электроразрядными методами / Н. М. Белый, Л. З. Богуславский, Г. М. Зелинская [и др.] // Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы. — 2013, — Т. 56, №. 7. — С. 98–104.

Стаття надійшла до редакції 26.02.2016